

D2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-128710

(43)Date of publication of application : 08.10.1981

(51)Int.Cl.

A61K 7/46

(21)Application number : 55-032435

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 14.03.1980

(72)Inventor : FUJIKURA YOSHIKI  
INAMOTO YOSHIKI  
TAKAISHI NAOTAKE  
NAKAJIMA MOTOKI

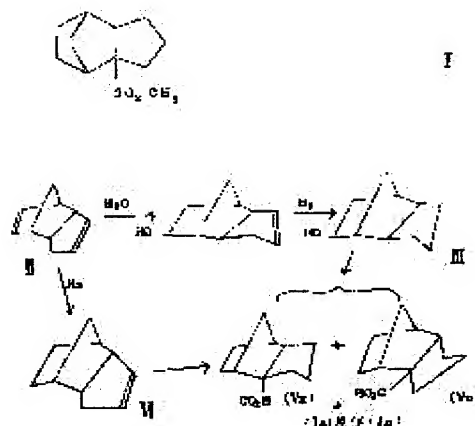
## (54) PERFUME COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: A perfume composition that contains tricyclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decane-2-carboxylic methyl ester, thus having pine-like, grass-like, ginger-like or menthol-like smell and keeping the smell even under acidic or alkaline conditions without decline.

CONSTITUTION: A perfume composition containing tricyclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]decane-2- carboxylic methyl ester. The compound is prepared, e.g., by addition of water to dicyclopentadiene of formula II in the presence of an acid catalyst and hydrogenation of the product to the saturated hydrate of formula III or partially hydrogenation of one of the unsaturated bonds with a hydrogenation catalyst to half-hydrogenated product of formula IV, followed by the Koch's carboxylation to give a mixture of carboxylic acids of formula Vx and Vn and finally esterification of these carboxylic acids.

USE: Perfume, soap, shampoo, detergents, toiletries, waxes and so on.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—128710

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 K 7/46

識別記号

庁内整理番号  
6755—4C

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 香料組成物

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽26  
06—6

① 特 願 昭55—32435

⑦ 発 明 者 中島基貴

② 出 願 昭55(1980)3月14日

埼玉県南埼玉郡宮代町宮代台22  
—12

⑦ 発 明 者 藤倉芳明

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽26  
06—6

⑧ 出 願 人 花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁  
目1番地

⑦ 発 明 者 稲本善昭

宇都宮市氷室町970—63

⑨ 代 理 人 弁理士 望月孜郎

⑦ 発 明 者 高石尚武

明 細 書

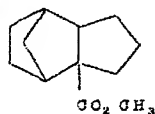
1 発明の名称

香料組成物

2 特許請求の範囲

1 下記の式で表わされるトリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕

デカン-2-カルボン酸メチルを含有する香料  
組成物。



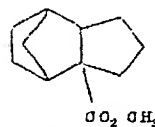
3 発明の詳細な説明

本発明はトリシクロウンデカンカルボン酸エステルを香料として含有する組成物に関する。

本発明者らは、テルペン類の中で、多環構造を有する化合物に優れた香気を有するものが多いことに興味をもち、多環構造を有する化合物を種々合成し、その香気を評価してきた。

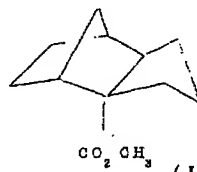
その中で次の式(I)で表わされるトリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-2-カルボン酸メチルが優れた

香気を有し、かつ酸性、アルカリ性のような苛酷な環境においても香気が減退することがなく、香料として極めて優秀なものであることを見出し、本発明に至った。

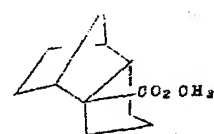


(I)

この化合物(I)の香りは、大まかな分類によれば、草様の(Herbal)香りに分類されるものであるが、化合物(I)には、式(I<sub>x</sub>)及び式(I<sub>n</sub>)で表わされる2種の異性体がある。



(I<sub>x</sub>)



(I<sub>n</sub>)

式(I<sub>x</sub>)で表わされる異性体(エキソトリメチレン体)と式(I<sub>n</sub>)で表わされる異性体(エンドトリメチレン体)とはそれぞれ若干異つた香りを

有し、それぞれ詳述すれば、前者は、松様の、そして草様の香り (Piney-Green-Herbal)、後者は、しょうのう様の、草様の、はつか様の香り (Camphoraceous-Herbal-Minty) であると言える。

式(I)で表わされる化合物は、上記の優れた香りを有すると共に、酸性、アルカリ性のような苛酷な環境下においてもその香調が減退又は変化しないという点において特に優れている。即ち、例えば、酸性洗剤、アルカリ洗剤等では、PHが1~4又は10~13であり、通常の香料化合物にとつては苛酷な条件下に置かれることとなり、温度が高くなるに従い、保存中に香調が減退または変化することが多い。

本発明の化合物(I)は、酸性、アルカリ性組成物の香料成分として用いられる他に、通常の香料が配合される組成物、例えば高級香料組成物、香水、石鹸、シャンプー、洗剤、化粧品、ワックス等に使用することができることは勿論である。

本発明の化合物(I)は、文献既知の物質であり、コツホサ (H. Koch and W. Haaf, Ann., 538, 111 (1960)

- 3 -

カルボン酸混合物 ( $V_x$  及び  $V_n$ ) は条件によつて、変わり得るが通常は 1 : 1 の混合物として得られ、これをメチルエステルとした式(I)で表わされる化合物も (Ix) と (In) の 1 : 1 の混合物として得られる。通常はそのまま、あるいは他の香料成分と調合して用いる。また、Ix又はInのいずれか一方を多く含むものもしくは純品を望む場合は、その混合物を精密蒸留するか、もしくは特開昭53-82765に記載された方法などによつて分離することもできる。

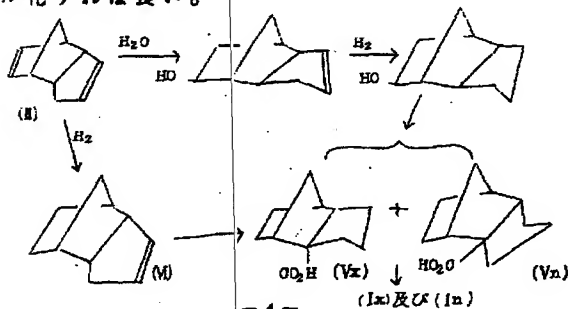
以下に本発明を実施例によつて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

トリシクロ (5,2,1,0<sup>2,6</sup>) デカン-2-カルボン酸メチル (エキソトリメチレン体とエンドトリメチレン体の 1 : 1 混合物) を、PH 1.5 の酸性洗剤、PH 10.9 のアルカリ洗剤にそれぞれ 0.1 % 添加した場合の保存中 (20 日間) の香調の変化を調べた結果を以下の表に示す。

及び特開昭53-82765に記載されているが、これらは単に合成化学上の成果として知られているか、又は抗ウイルス剤の中間体として知られているに過ぎず、本発明の香料として使用は全く考慮されていない。

化合物(I)上記文献記載の方法に従つて製造すれば良いが、これを説明すると、ジシクロペンタジエン(II)に酸触媒を用いて水を付加しさらに水添して飽和水和物(III)に導くか、水添触媒を用いて不飽和結合の一方を水添して半水添物(IV)を得、これにいわゆるコツホカルボキシル化反応を行ない、カルボン酸混合物 ( $V_x$  及び  $V_n$ ) を得、これをエステル化すれば良い。



- 4 -

#### 香調安定性

本発明香料	- 5°C	30°C	40°C	50°C
酸性洗剤 (PH 1.5)	○	○	○	○
アルカリ洗剤 (PH 10.9)	○	○	○	○
汎用香料				
酸性洗剤 (PH 1.5)	○	△	×	×
アルカリ洗剤 (PH 10.9)	○	○	△	△

#### 官能評価

○ : 安定で全く変化がない

△ : 変化しているが本来の香りが残っている。

× : 変化が激しく本来の香りは残っていない。

#### 実施例 2

洗剤用フローラルタイプ香料組成物

フェニルエチルアルコール	200
P-セブチル-α-メチルヒドロキシナミツクアルデヒド	40
リナロール	50
メチルヨノン	40
メントールアセテート	20
α-ヘキシルシナミツクアルデヒド	200
ベンジルサリシレート	40

スチラリルアセテート	20
ターピネオール	40
パチユリオイル	10
ゼラニウムオイル	20
セドリルアセテート	50
ベンジルアセテート	60
ムスクアンブレット	20
ムスクェトン	20
クマリン	20
ゲラニオール	50
	<hr/>
	900

上記の香氣組成物 900g に、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-2-カルボン酸メチル（エキソトリメチレン体とエンドトリメチレン体の割合 1:1 混合物）100g を加えることによりやや草様の香りが増した調合香料が得られた。

特許出願人：花王石鹸株式会社

代理人：望月孜郎